

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-088294  
(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl. C22C 38/00  
C21D 6/00  
C22F 1/10  
H01F 1/053  
// C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00  
C22F 1/00

(21)Application number : 08-242356 (71)Applicant : ALPS ELECTRIC CO LTD  
INOUE AKIHISA  
MASUMOTO TAKESHI  
(22)Date of filing : 12.09.1996 (72)Inventor : KOJIMA AKINOBU  
HAGIWARA FUJIYA  
MAKINO TERUHIRO  
INOUE AKIHISA  
MASUMOTO TAKESHI

## (54) HARD MAGNETIC MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hard magnetic material which is inexpensive and having excellent hard magnetic properties.

SOLUTION: This hard magnetic material has a composition containing element T consisting of one or more elements among Fe, Co, and Ni, element R consisting of one or more kinds among rare earth elements, and B and also has a structure having, as main phase, a multi-phase structure consisting of T phase of  $\leq 100\text{nm}$  average crystalline grain size,  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$  phase of  $\leq 100\text{nm}$  average crystalline grain size, and amorphous phase. Further, the average concentration of R in the amorphous phase is regulated so that it is lower than the average concentration of R in the  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_1$  phase and higher than the average concentration of R in the T phase.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.11.2000  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application] 15.12.2003  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88294

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 2 C 38/00

3 0 3

C 2 2 C 38/00

3 0 3 D

C 2 1 D 6/00

C 2 1 D 6/00

B

C 2 2 F 1/10

C 2 2 F 1/10

B

C

F

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-242356

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月12日

(71) 出願人 000010098

アルプス電気株式会社

東京都大田区雪谷大塚町1番7号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川  
内住宅11-806

(71) 出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬磁性材料

(57) 【要約】

【課題】 低コストで優れた硬磁気特性を備えた硬磁性材料を提供できるようにする。

【解決手段】 本発明の硬磁性材料は、Fe, Co, Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下のR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相と、非晶質相との複相組織を主相とし、非晶質相中のRの平均濃度が、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相中のRの平均濃度より小さく、かつT相中のRの平均濃度より大きいことを特徴とする。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Fe, Co, Ni のうちの 1 種以上の元素 T、希土類元素のうちの 1 種以上の元素 R、および B を含み、平均結晶粒径 100 nm 以下の T 相と、平均結晶粒径 100 nm 以下の  $R_2Fe_{14}B_1$  相と、非晶質相との複相組織を主相とし、非晶質相中の元素 R の平均濃度が、 $R_2Fe_{14}B_1$  相中の元素 R の平均濃度より小さく、かつ T 相中の元素 R の平均濃度より大きいことを特徴とする硬磁性材料。

【請求項 2】 Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, W のうちの 1 種以上の元素 M をさらに含み、非晶質相中の元素 M の平均濃度が、 $R_2Fe_{14}B_1$  相中の元素 M の平均濃度より小さく、かつ T 相中の元素 M の平均濃度より大きいことを特徴とする請求項 1 記載の硬磁性材料。

【請求項 3】 Fe, Co, Ni のうちの 1 種以上の元素 T、希土類元素のうちの 1 種以上の元素 R、および B を含み、50 vol % (体積) % 以上の非晶質相を含む合金を熱処理することにより、平均結晶粒径 100 nm 以下の T 相と、平均結晶粒径 100 nm 以下の  $R_2Fe_{14}B_1$  相と、非晶質相との複相組織を主相とする構造を形成してなり、前記非晶質相からの T 相の析出温度と  $R_2Fe_{14}B_1$  相の析出温度との差が 500℃ 以下であることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項 4】 Fe, Co, Ni のうちの 1 種以上の元素 T、希土類元素のうちの 1 種以上の元素 R、および B を含み、50 vol % 以上の非晶質相を含む合金を熱処理することにより、平均結晶粒径 100 nm 以下の T 相と、平均結晶粒径 100 nm 以下の  $R_2Fe_{14}B_1$  相と、非晶質相との複相組織を主相とする構造を形成してなり、前記非晶質相からの T 相の析出温度および  $R_2Fe_{14}B_1$  相の析出温度が 500～1000℃ であることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項 5】 前記熱処理前の非晶質相のキュリー温度が 50℃ 以上であることを特徴とする請求項 3 または 4 記載の硬磁性材料。

【請求項 6】 Fe, Co, Ni のうちの 1 種以上の元素 T、希土類元素のうちの 1 種以上の元素 R、および B を含み、平均結晶粒径 100 nm 以下の T 相と、平均結晶粒径 100 nm 以下の  $R_2Fe_{14}B_1$  相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化  $I_r$  が 0.8 T 以上であることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項 7】 Fe, Co, Ni のうちの 1 種以上の元素 T、希土類元素のうちの 1 種以上の元素 R、および B を含み、平均結晶粒径 100 nm 以下の T 相と、平均結晶粒径 100 nm 以下の  $R_2Fe_{14}B_1$  相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化  $I_r$  と飽和磁化  $I_s$  との比率  $I_r/I_s$  が 0.6 以上であることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項 8】 Fe, Co, Ni のうちの 1 種以上の元

2

素 T、希土類元素のうちの 1 種以上の元素 R、および B を含み、50 vol % 以上の非晶質相を含む合金を 500～1000℃ で熱処理して得られたことを特徴とする請求項 6 または 7 記載の硬磁性材料。

【請求項 9】 Fe, Co, Ni のうちの 1 種以上の元素 T、希土類元素のうちの 1 種以上の元素 R、および B を含み、平均結晶粒径 100 nm 以下の T 相と、平均結晶粒径 100 nm 以下の  $R_2Fe_{14}B_1$  相と、非晶質相との複相組織を主相とし、T 相の体積分率が 30～80 % であることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項 10】 下記組成式を有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の硬磁性材料。

$$TxRzBwXv$$

ただし、T は Fe, Co, Ni のうち 1 種以上の元素を表わし、R は希土類元素のうち 1 種以上を表わし、X は Cr, Al, Pt、白金族のうち 1 種以上を表すとともに、組成比を示す x, z, w, v は原子%で、 $50 \leq x$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$  である。

【請求項 11】 下記組成式を有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の硬磁性材料。

$$TxRzBwXv$$

ただし、T は Fe, Co, Ni のうち 1 種以上の元素を表わし、R は希土類元素のうち 1 種以上を表わし、X は Cr, Al, Pt、白金族のうち 1 種以上を表すとともに、組成比を示す x, z, w, v は原子%で、 $80 \leq x \leq 92$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$  である。

【請求項 12】 下記組成式を有し、かつ、残留磁化  $I_r$  が  $120 \text{ emu/g}$  以上であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の硬磁性材料。

$$TxRzBw$$

ただし、T は Fe, Co, Ni のうち 1 種以上の元素を表わし、R は希土類元素のうち 1 種以上を表わすとともに、組成比を示す x, z, w は原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$  である。

【請求項 13】 下記組成式を有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の硬磁性材料。

$$TxMyRzBwXv$$

ただし、T は Fe, Co, Ni のうち 1 種以上の元素を表わし、M は Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, W のうち 1 種以上の元素を表わし、R は希土類元素のうち 1 種以上を表わし、X は Cr, Al, Pt、白金族のうち 1 種以上を表すとともに、組成比を示す x, y, z, w, v は原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 10$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$  である。

【請求項 14】 下記組成式を有することを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の硬磁性材料。

$$TxMyRzBwXv$$

(3)

3

ただし、TはFe、Co、Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr、Nb、Ta、Hf、V、Ti、Mo、Wのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上を表わし、XはCr、Al、Pt、白金族のうち1種以上を表すとともに、組成比を示すx、y、z、w、vは原子%で、  
 $80 \leq x \leq 92$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。

【請求項15】 下記組成式を有し、かつ、残留磁化I<sub>r</sub>が120emu/g以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の硬磁性材料。

$T_xMyR_zB_w$

ただし、TはFe、Co、Niのうち1種以上の元素を表わし、MはZr、Nb、Ta、Hf、V、Ti、Mo、Wのうち1種以上の元素を表わし、Rは希土類元素のうち1種以上を表わすとともに、組成比を示すx、y、z、wは原子%で、  
 $86 \leq x \leq 92$ 、 $0.5 \leq y \leq 3$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ である。

【請求項16】 請求項1～15のいずれかに記載の硬磁性材料において、SiをT元素置換で5原子%以下添加してなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項17】 請求項1～15のいずれかに記載の硬磁性材料において、SiをT元素置換で0.5～5原子%添加してなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項18】 請求項1～15のいずれかに記載の硬磁性材料において、SiをT元素置換で0.5～3原子%添加してなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項19】 最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>が50kJ/m<sup>3</sup>より大きいことを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載の硬磁性材料。

【請求項20】 請求項1～19のいずれかに記載の硬磁性材料からなる粉末を、焼結法により成形してなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項21】 請求項1～19のいずれかに記載の硬磁性材料からなる粉末を、樹脂等の接着材料と混合して成形してなることを特徴とする硬磁性材料。

【請求項22】 非晶質相を50%以上含む合金粉末を、該非晶質相の結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形してなることを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の硬磁性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、永久磁石などの硬磁性材料に関し、特にモーター、アクチュエータ、スピーカーなどに使用できる磁気性能に優れた硬磁性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、フェライト磁石よりも優れた性能を有する磁石材料としては、Nd-Fe-B焼結磁

4

石、Nd-Fe-B急冷磁石などが知られており、またさらに高い性能を目指してSm-Fe-N系磁石などの新しい合金磁石の研究も数多くなされている。しかしながら、これらの磁石材料においては、10原子%以上のNd、または8原子%以上のSmが必要であり、高価な希土類元素の使用量が多いことからフェライト磁石よりも製造コストが高くなってしまいうという欠点があった。またフェライト磁石は、これらの希土類磁石に比べてコストは低い、磁気的特性が不十分であった。このため、より低濃度の希土類元素を含んだ材料で、フェライト磁石以上の硬磁気特性を示すような磁石材料の出現が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】よって、この発明における課題は、低コストで優れた硬磁気特性を備えた硬磁性材料を提供できるようにすることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】近年、硬磁性材料の分野においては、微細な軟磁性相と硬磁性相とを磁気的に結合させることによって得られる交換結合磁石が、比較的高い残留磁化を有する新しい磁石材料として着目されている。本発明者等は、Fe基非晶質材料(Fe-(Zr、Hf、Nb)-B材)を熱処理することによって得られる数十ナノメートルの微結晶合金が高い飽和磁化と優れた軟磁気特性を有することを見出し、既に特許出願している(特開平5-93249号公報等)。本発明の硬磁性材料は、この優れた軟磁気特性を示すFe基合金材料と、高い硬磁気特性を示すR-Fe-B系の合金材料とが、いずれもFeとBとを含んでいることに着目し、これらの合金材料を複合化させてナノ結晶材料としたもので、従来にならぬ組成で優れた磁気特性が得られるものである。本発明の硬磁性材料は、非晶質相を熱処理することによってナノ粒径の結晶相と残部の非晶質相とからなる複相組織を形成する際に、特に各相におけるR濃度およびM濃度の差、および各相の結晶化温度の差を制御することによって好ましく実現できる。

【0005】すなわち、前記課題を解決するために本発明の硬磁性材料は、Fe、Co、Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下のR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相と、非晶質相との複相組織を主相とした構造を形成し、かつ非晶質相中の元素Rの平均濃度が、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相中の元素Rの平均濃度より小さく、かつT相中の元素Rの平均濃度より大きくなるように制御することによって好ましい硬磁気特性が得られる。また本発明の硬磁性材料は、Zr、Nb、Ta、Hf、V、Ti、Mo、Wのうちの1種以上の元素Mをさらに含んでもよく、この場合には、非晶質相中の元素Mの平均濃度が、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相中の元素Mの平均濃度より小さく、かつT相中の元素M

5

の平均濃度より大きくなるように制御することによって、好ましい硬磁気特性が得られる。これらM元素の中で特に効果的なのは、Zr, Nb, Ta, Hfである。

【0006】本発明の硬磁性材料は、T、R、およびBを含み、50vol%以上の非晶質相を含む合金を熱処理して、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とする構造を形成することによって好ましく得られる。この場合、前記非晶質相からのT相の析出温度と $R_2Fe_{14}B_1$ 相の析出温度との差が500℃以下であれば、より低温で先に析出した一方の相の結晶が、他方の相が析出する前に成長して粒径が大きくなるのを抑えることができ、好ましい微細結晶相が形成される。具体的には、前記非晶質相からのT相の析出温度および $R_2Fe_{14}B_1$ 相の析出温度が500～1000℃であることが好ましい。このように非結晶相を含む合金を熱処理することによって本発明の硬磁性材料を得る場合には、非晶質相のキュリー温度が室温以上であることが好ましい。このような強磁性の非晶質相を残存させることにより、ナノ結晶どうしが磁氣的結合することができ、良好な硬磁気特性が得られる。

【0007】本発明の硬磁性材料によれば、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化 $I_r$ が0.8T以上の優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料を実現できる。また本発明の硬磁性材料によれば、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化 $I_r$ と飽和磁化 $I_s$ との比率  $I_r/I_s$  が0.6以上の優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料を実現できる。このような優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料は、特にT、R、およびBを含み、50vol%以上の非晶質相を含む合金を500～1000℃で熱処理することによって好ましく得られる。本発明の硬磁性材料において、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、特にT相の体積分率が30～80%であれば、T相と $R_2Fe_{14}B_1$ 相が良好な磁氣的結合状態にあるので好ましい。

【0008】本発明の硬磁性材料の好ましい組成は、 $T_xR_zB_wX_v$ ; XはCr, Al, Pt、白金族のうち1種以上を表し、x, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ であり、より好ましくは $80 \leq x \leq 92$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。Xを添加することによって硬磁性材料の耐食性を向上させることができる。また $T_xR_zB_w$ ; x, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ とすれば、120emu/g以上の高

(4)

6

い残留磁化 $I_r$ を達成することができる。

【0009】また本発明の硬磁性材料の好ましい組成は、 $T_xMyR_zB_wX_v$ ; x, y, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 10$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ であり、より好ましくは、 $80 \leq x \leq 92$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。さらに、 $T_xMyR_zB_w$ ; x, y, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $0.5 \leq y \leq 3$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ とすれば、120emu/g以上の高い残留磁化 $I_r$ を達成することができる。

【0010】またT元素置換でSiを5原子%以下、好ましくは0.5～5原子%、より好ましくは0.5～3原子%添加することによって、硬磁性材料の磁気特性、特に保磁力 $H_c$ 、および最大磁気エネルギー積(BH)<sub>max</sub>をさらに向上させることができる。

【0011】本発明の硬磁性材料によれば、最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>が50kJ/m<sup>3</sup>を越える優れた硬磁気特性を実現できる。本発明の硬磁性材料からなる粉末を、焼結法により成形しても、あるいは樹脂等の接着材料と混合して成形してもよく、優れた硬磁気特性を有する圧密体の硬磁性材料が得られる。また特に、非晶質相を50%以上含む非晶質合金粉末を、該非晶質相の結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形すると、強固な結合が得られ、かつ強力な硬磁性を有する硬磁性材料が得られるので好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明に係る硬磁性材料は、Fe, Co, Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とするものである。

【0013】元素Tは、本発明に係る硬磁性材料の主成分であり、磁性を担う元素である。Tの組成比xを増加させると、それに伴って飽和磁化 $I_s$ が増加する。Tの濃度は好ましくは50at%以上、より好ましくは80at%以上92at%以下であり、120emu/g以上の高い残留磁化( $I_r$ )を実現するには86at%以上92at%以下とするのが好ましい。本発明の硬磁性材料においては、元素Tの少なくとも一部としてFeが含まれていることが必要である。

【0014】Rは希土類金属(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, およびLu)のうちの1種以上の元素を表わす。RとFeとBとを含む非晶質合金を適切な温度で加熱したときに析出する金属間化合物 $R_2Fe_{14}B_1$ は、本発明の材料に優れた硬磁気特性を付与するものである。Rの組成比zを増加させると、それに伴って飽和磁化( $I_r$ )が減少する。またRは非晶質を形成し易い元素であり、Rの組成比が小さ過ぎると良好な

(5)

7

非晶質相または微細結晶相が得られない。したがってRの濃度は、好ましくは3 a t %以上15 a t %以下、より好ましくは4 a t %以上10 a t %以下であり、120 e m u / g 以上の高い残留磁化 (I<sub>r</sub>) を実現するには3 a t %以上7 a t %以下とするのが好ましい。さらにRの一部または全部をNdおよび/またはPrで構成すると、さらに高い硬磁気特性が得られる。

【0015】本発明の硬磁性材料にはホウ素Bが添加されている。Bも非晶質を形成し易い元素である。またFeとBを含む非晶質相を適切な温度で加熱したときに析出する化合物R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>は、本発明の材料に硬磁気特性を付与するものである。非晶質相または微細結晶相を得るためには、Bの濃度を3 a t %以上とするのが望ましい。またBの組成比 (w) の増加に伴って飽和磁化 (I<sub>s</sub>)、残留磁化 (I<sub>r</sub>)、および保磁力 (i H c) が減少するので、良好な硬磁気特性を得るためには、Bの濃度は好ましくは20 a t %以下、より好ましくは7 a t %以下とされる。

【0016】また、本発明の硬磁性材料には、Cr、Al、Pt、白金族のうち1種以上の元素Xを添加してもよい。Xを添加することによって硬磁性材料の耐食性が向上する。ただし、Xの濃度が高すぎると硬磁気特性が劣化するので、X濃度は、好ましくは10 a t %以下、より好ましくは5 a t %以下とされる。また120 e m u / g 以上の高い残留磁化 (I<sub>r</sub>) を達成するためには、Xを添加しない方が好ましい。

【0017】また本発明の硬磁性材料は、さらにZr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, Wのうちの1種以上の元素Mを含んでもよい。これらの元素は非晶質形成能が高いものである。本発明に係る硬磁性材料において、Mを添加することにより、希土類元素 (R) が低濃度の場合も非晶質相を形成することができる。希土類元素 (R) 置換でMの組成比yを増加させると、それに伴って残留磁化 (I<sub>r</sub>) は増加するが、保磁力 (i H c) が低下し、硬磁気特性から軟磁気特性へと変化する。またT元素置換でMを増加させると、飽和磁化 (I<sub>s</sub>)、残留磁化 (I<sub>r</sub>) の減少が生じる。したがって良好な硬磁気特性を得るために、Mの濃度は、好ましくは10 a t %以下、より好ましくは1 a t %以上5 a t %以下とされ、120 e m u / g 以上の高い残留磁化 (I<sub>r</sub>) を実現するためには0.5 a t %以上3 a t %以下であることが好ましい。元素Mは、Zr, Nb, Ta, Hf が特に効果的であり、これらの元素のうちの1種以上とするとより好ましい。

【0018】本発明に係る硬磁性材料は、上記T、R、およびBを含み、好ましくは50 v o l %以上の非晶質相を含む非晶質合金を形成する工程と、その非晶質合金に対して適切な温度で熱処理を施して、平均結晶粒径100 n m以下のb c c - F e 相と、平均結晶粒径100 n m以下のR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相を析出させる工程を経ること

8

により好ましく得ることができる。

【0019】前記非晶質合金を得る方法は、回転ドラムに溶湯を吹き付けて急冷して薄帯状に形成する方法、溶湯を冷却用気体中に噴出して液滴状態で急冷して粉末状に形成する方法、あるいはスパッタリングやCVD法による方法等を用いることができる。また前記非晶質合金に対する熱処理は、任意の加熱手段を用いて行なうことができる。

【0020】例えば本発明の硬磁性材料からなる圧密体を得る場合には、非晶質合金を粉末状にし、その合金粉末を焼結法により成形すると同時に所定の温度で熱処理する方法を用いることができる。また特に、非晶質合金が非晶質相を50 v o l %含む場合には、この非晶質合金を加熱して結晶化させる際に非結晶相が軟化する現象を利用して固化成形すると、強固な結合が得られ、かつ強力な硬磁性を有する永久磁石が得られるので好ましい。あるいは、非晶質合金を任意の加熱手段で熱処理して得られた硬磁性材料を粉末化したものを、焼結法により、または樹脂等の接着材料と混合して、成形してもよい。

【0021】本発明の硬磁性材料においては、T相およびR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相の平均結晶粒径がいずれも100 n m以下で、かつ非晶質相中のRの平均濃度が、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相中のRの平均濃度より小さく、かつT相中のRの平均濃度より大きいことが好ましい。またT、R、Bの他に、さらにMを含む場合には、非晶質相中のMの平均濃度が、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相中のMの平均濃度より小さく、かつT相中のMの平均濃度より大きいことが好ましい。このような硬磁性材料中の結晶相の平均結晶粒径、および各相中における各原子の濃度の制御は、非晶質合金を熱処理して硬磁性材料を得る際の熱処理条件を制御することによって実現できる。

【0022】また本発明の硬磁性材料においては、非晶質合金を熱処理する際の、非晶質相からのT相の析出温度とR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相の析出温度との差が500℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは200℃以下である。このようにT相の析出温度とR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相の析出温度とが非常に近いことにより、より低温で先に析出する相の粒成長が抑えられるので、T相およびR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相の平均結晶粒径がいずれも100 n m以下である硬磁性材料を好ましく得ることができる。具体的に、T相およびR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相の析出温度は、合金の組成によって変化するが、好ましくは500~1000℃である。したがって、非晶質合金を熱処理して本発明の硬磁性材料を得る際の加熱温度は、500~1000℃の範囲で、非晶質合金の組成により好ましく設定される。

【0023】さらに本発明の硬磁性材料においては、熱処理前の非晶質相のキュリー温度が50℃以上であることを特徴としている。したがって、本発明の硬磁性材料には、このような強磁性の非晶質相が残存しているの

9

で、ナノ結晶どうしが磁氣的結合することができ、良好な硬磁気特性が得られる。

【0024】また本発明の硬磁性材料においては、T相の体積分率が30～80%であることが好ましい。T相がこれより少ないと残留磁化 $I_r$ が低くなり、これより多いと保磁力 $iH_c$ が低くなる。本発明の硬磁性材料におけるT相の体積分率は、組成制御および熱処理温度の制御によって制御することができる。

【0025】本発明に係る硬磁性材料は、微細組織を実現することによって得られる微細な軟磁性相と硬磁性相とを結合させた交換結合磁石特性を示すものであり、優れた硬磁気特性が得られる。具体的には、0.8 T以上の残留磁化を有する硬磁性材料、残留磁化 $I_r$ と飽和磁化 $I_s$ との比率  $I_r/I_s$  が0.6以上である硬磁性材料、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ が50 kJ/m<sup>3</sup>を越える硬磁性材料を実現することができる。また本発明に係る硬磁性材料は、希土類元素の含有量を少なくしても良好な硬磁気特性が得られるので、比較的低い製造コストで製造することができる。

【0026】また、本発明の硬磁性材料において、Si元素をT元素置換で添加すれば、磁気特性、特に保磁力 $H_c$ 、および最大磁気エネルギー積 $(BH)_{max}$ をさらに向上させることができる。Si元素の添加量は、多すぎるとT元素の組成比が低くなるために硬磁性材料の磁気特性がかえって悪くなるので、好ましくは5原子%以下、より好ましくは0.5～5原子%、さらに好ましくは0.5～3原子%の範囲とされ、合金の組成や熱処理条件等に応じて適宜設定するのが好ましい。このようにして保磁力が改善された硬磁性材料は、特に小型モーター用磁石として有効である。

【0027】

【実施例】以下のようにして、各種組成の合金薄帯をそれぞれ約20  $\mu$ mの板厚で形成した。まず、アーク溶解法によりインゴットを作製し、Ar雰囲気中において回転しているCuロール上へ溶解した金属を吹出すことにより約20  $\mu$ mの厚さの急冷薄帯を作製した。次いで、得られた急冷薄帯を $1 \times 10^{-2}$  Pa以下の雰囲気中において、所定の温度で約180秒間熱処理した。得られた試料について、磁気特性はVSM（振動試料型磁力計）を用い、1430 kA/mの印加磁場で室温にて測定した。また組織の構造は、Cu-K $\alpha$ 線を用いたX線ディフракトメーターおよび高分解能透過電子顕微鏡観察により行なった。試料によっては、1430 kA/mの印加磁場では磁化が飽和していない場合もあるが、本説明の中では飽和磁化として取り扱った。

【0028】図1および図2は急冷直後の薄帯試料の高分解能透過電子顕微鏡像を示すもので、図1は組成がFe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>のもの、図2は組成がFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>のものをそれぞれ示す。この図に示されるように、本発明の組成の範囲内にあるFe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>、Fe<sub>88</sub>Nb

(6)

10

2Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>はいずれも、希土類元素Prが5～7原子%と低濃度にも拘らず急冷直後は非晶質相を形成していることが認められる。

【0029】図3および図4は、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>（図3）の非晶質合金薄帯、およびFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>（図4）の非晶質合金薄帯を、各加熱温度Taでそれぞれ熱処理して得られた薄帯試料のX線回折結果を示したものである。図中○はbcc-Feによる回折ピークを示し、●はR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>による回折ピークを示す。これらの図より、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>にあつては650℃の熱処理後、Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>にあつては700℃の熱処理後において、bcc-Fe相およびFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相が析出していることが認められ、bcc-Fe相と、Fe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相と、非晶質相の3相を主相とした複相組織構造が形成されていることがわかる。また図示しないが、本発明の範囲内の組成によつては熱処理後のX線回折によりFe<sub>3</sub>B相の回折ピークが見られるものもあり、この場合にはbcc-Fe相と、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相と、Fe<sub>3</sub>B相と非晶質相とを主相とした複相組織構造となつていることがわかる。

【0030】図5は、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯、およびFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯を0.66℃/秒で昇温したときのDSC曲線（Differential Scanning Calorimeter：示差熱分析計による測定値）を示すものである。このDSC曲線において、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯にあつては、約577℃付近にbcc-Fe相およびFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相の同時析出に伴う発熱ピークが見られる。また、Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯にあつては、約577℃付近にbcc-Fe相の析出に伴う発熱ピークが見られ、約677℃付近にFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相の析出に伴う発熱ピークが見られ、bcc-Fe相の析出温度とFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相の析出温度との差が約100℃であることがわかる。

【0031】図6は、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯、およびFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯の磁化の温度変化を示す。この図に示されるように、温度の上昇とともに磁化は減少し、約127℃で0となる。このことから、これらの非晶質合金のキュリー温度が約127℃であり、室温以上であることがわかる。また、527～577℃の高温において磁化が一端増加した後、再び減少していき、約827℃で0になる傾向が見られる。このことは、非晶質相の結晶化温度が約527～577℃であり、結晶相のキュリー温度が約827℃であることを示している。

【0032】図7は、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯、およびFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯について、熱処理後の残留磁化（ $I_r$ ）、残留磁化 $I_r$ と飽和磁化 $I_s$ （印加磁場1430 kA）との比（角型比： $I_r/I_{1430}$ ）、および保磁力（ $iH_c$ ）の熱処理温度依存性を示すものである。この結果より、熱処理温度が

(7)

11

650～800℃の範囲で良好な硬磁気特性が得られ、特に、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>の熱処理温度としては約700℃が好ましく、Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>の熱処理温度としては約750℃が好ましいことがわかる。

【0033】図8は、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯の熱処理による金属組織の変化を模式的に示したもので、(a)は急冷直後、(b)は650℃で熱処理後、(c)は800℃で熱処理後の状態をそれぞれ示す。この図に示されるように、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯にあっては、急冷直後(a)は非晶質相1が形成されており、650℃で熱処理した後(b)は、bcc-Fe相2、Fe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相3、および非晶質相1の3相からなる組織構造が形成されており、熱処理温度が800℃になる(c)ではbcc-Feの結晶およびFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>の結晶が成長し、非晶質相がほとんどなくなっている。

【0034】図9は、図8(b)、すなわち650℃で熱処理後の状態の薄帯試料の透過電子顕微鏡写真による組織状態を示すものである。また図10(a)～(c)は、図9中の点3、7、5におけるナノビームによるEDS分析(エネルギー分散型分光分析)の結果をそれぞれ示すものである。このEDS分析については、B以外の元素の濃度を100%としている。図9中の点2、3はbcc-Fe相、点4、7はFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相、点5は非晶質相である。また図10より各相におけるPr濃度は、多い順にFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相で14.1原子%、非晶質相で11.9原子%、bcc-Fe相で0.4原子%であった。

【0035】また図11は、図8(c)、すなわち800℃で熱処理後の状態の薄帯試料の透過電子顕微鏡写真による組織状態を示すものであり、図12(a)、

(b)は、図11中の点1、2におけるEDS分析の結果をそれぞれ示すものである。図12に示されるように、図11中の点1はbcc-Fe相、点2はFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相で、非晶質相はほとんど認められなかった。またPr濃度はFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相で12.8原子%、bcc-Fe相で0.7原子%であった。

【0036】図13は、Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯の熱処理による金属組織の変化を模式的に示したもので、(a)は急冷直後、(b)は650℃で熱処理後、(c)は750℃で熱処理後の状態、(d)は850℃で熱処理後の状態をそれぞれ示す。この図に示されるように、Fe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯にあっては、急冷直後(a)は非晶質相1が形成されており、650℃で熱処理した後(b)は、bcc-Fe相2およびFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相3がわずかに析出しており、750℃で熱処理した後(c)は、bcc-Fe相2、Fe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相3、および非晶質相1の3相からなる好適な組織構造が形成されている。そして熱処理温度が850℃になる(d)ではbcc-Feの結晶およびF

12

e<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>の結晶が成長し、非晶質相がほとんどなくなっている。またFe-Nb相4も析出している。

【0037】図14は、図13(b)、すなわち650℃で熱処理後の状態の薄帯試料の透過電子顕微鏡写真による組織状態を示すものである。また図15(a)～(c)は、図14中の点1～3におけるEDS分析の結果をそれぞれ示すものである。図14中の点1はbcc-Fe相、点2はFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相、点3は非晶質相である。Pr濃度は、多い順にFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相で11.4原子%、非晶質相で6.5原子%、bcc-Fe相で2.0原子%であった。またNb濃度は、多い順に非晶質相で2.4原子%、Fe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相で1.5原子%、bcc-Fe相で1.4原子%であった。この状態では非晶質相におけるNb濃度が、Fe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相におけるNb濃度よりも高くなっている。

【0038】図16は、図13(c)、すなわち750℃で熱処理後の状態の薄帯試料の透過電子顕微鏡写真による組織状態を示すものであり、図17(a)、(b)は、図16中の点1、2におけるEDS分析の結果をそれぞれ示すものである。図16中の点1はbcc-Fe相で、点2はFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相である。Pr濃度はFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相で12.0原子%、bcc-Fe相で2.0原子%であった。またNb濃度は、Fe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相、bcc-Fe相のいずれも1.2原子%であった。前記図7の結果を考え合わせると、この状態において好ましい硬磁気特性が得られていることがわかる。

【0039】図18は、図13(d)、すなわち850℃で熱処理後の状態の薄帯試料の透過電子顕微鏡写真による組織状態を示すものであり、図19(a)～(c)は、図18中の点1、2、3におけるEDS分析の結果をそれぞれ示すものである。図18中の点1はbcc-Fe相、点2はFe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相、点3はFe-Nb相と思われるNbリッチの相で、非晶質相はほとんど認められなかった。Pr濃度は、Fe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相で14.1原子%、Fe-Nb相で0.9原子%、bcc-Fe相で0.7原子%であった。またNb濃度は、Fe-Nb相で12.4原子%であり、Fe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相およびbcc-Fe相ではほとんど0であった。このようにNbを含有するFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯はFe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯に比べて、より高い加熱温度まで非晶質相が残存しており、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>よりも高い加熱温度で好ましい磁気特性が得られることがわかる。

【0040】図20は、Fe<sub>88</sub>Pr<sub>7</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯を650℃で熱処理して得られた硬磁性材料、およびFe<sub>88</sub>Nb<sub>2</sub>Pr<sub>5</sub>B<sub>5</sub>の非晶質合金薄帯を750℃で熱処理して得られた硬磁性材料の磁化の温度変化を示す。この図に示されるように、温度の上昇とともに磁化は2ステップで減少している。このことから、硬磁性材料の磁化に関与する相が2相存在していることがわかる。ま

(8)

13

た307℃付近で磁化の減少の度合いが変化していることから、この付近が $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ 相のキュリー温度であり、807℃付近で磁化の減少の度合いが変化していることから、この付近がbcc-Fe相のキュリー温度であることがわかる。ここで、非晶質相に起因する磁化のステップが見られないのは、磁化が低いことと体積分率が小さいことによるものと思われる。

【0041】図21は、 $\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ の非晶質合金薄帯を650℃で熱処理して得られた硬磁性材料、および $\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ の非晶質合金薄帯を750℃で熱処理して得られた硬磁性材料の磁化曲線の第2象限を示したものである。また下記表1に、これらの硬磁性材料の磁気特性として飽和磁化 $I_{1430}$  (T)、残留磁化 $I_r$  (T)、残留磁化 $I_r$ と飽和磁化 $I_s$ との比率 $I_r/I_s$ 、保磁力 $iH_c$  (kA/m)、および最大磁気エネルギー積 (BH) max (kJ/m<sup>3</sup>) と、bcc-Fe相お\*

14

\*および $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ 相の平均結晶粒径と、bcc-Fe相の体積分率を示す。磁気特性の測定は、VSM (振動試料型磁力計) を用いて、1430 kA/mの印加磁場中で室温にて行った。このように、いずれの硬磁性材料も、平均結晶粒径50 nm以下のbcc-Fe相と、平均結晶粒径10 nm以下の $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}_1$ 相とを有しており、体積の半分以上がbcc-Fe相であった。そしていずれの硬磁性材料も、残留磁化が1.0 T以上、 $I_r/I_s$ が0.7以上、最大エネルギー積が60 kJ/m<sup>3</sup>を超える優れた硬磁気特性を有していた。また磁化曲線は、単一相からなる磁性材料と同様な、ステップの見られない磁化曲線となっており、微細な軟磁性相と硬磁性相とが磁氣的に結合した交換結合磁石が形成されていることがわかる。

【0042】

【表1】

	$I_{1430}$ (T)	$I_r$ (T)	$I_r/I_s$	$iH_c$ (A/m)	(BH)max (kJm <sup>-3</sup> )	粒径 (nm)	bcc相の体積 分率(%)
$\text{Fe}_{88}\text{Pr}_7\text{B}_5$ 700℃	1.45	1.06	0.73	207	60	50(bcc-Fe) 10( $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ )	51
$\text{Fe}_{88}\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$ 750℃	1.58	1.23	0.78	216	110	10-20(bcc-Fe) 10( $\text{Fe}_{14}\text{Pr}_2\text{B}$ )	59

【0043】図22は、 $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ にFe置換でSiを添加した組成の非晶質合金薄帯を熱処理して得られた硬磁性材料の磁気特性を示したものである。Si濃度を0~3原子%の範囲で変化させ、硬磁性材料の磁気特性として、飽和磁化 $B_s$  (T)、残留磁化 $B_r$  (T)、保磁力 $iH_c$  (kA/m)、および最大磁気エネルギー積 (BH) max (kJ/m<sup>3</sup>) を測定した。非晶質合金薄帯の熱処理温度は750℃とした。このグラフに示されるように、Siを添加した硬磁性材料においても最大磁気エネルギー積 (BH) maxが50 kJ/m<sup>3</sup>以上の良好な硬磁気特性が得られ、特に $\text{Fe}_{86}\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ にSiを2原子%添加した $\text{Fe}_{84}\text{Si}_2\text{Nb}_2\text{Pr}_7\text{B}_5$ にあっては、保磁力 $iH_c=4.05$  kA/m、最大磁気エネルギー積 (BH) max=71.05 kJ/m<sup>3</sup>の優れた値が得られた。

【0044】下記表2~8に、本発明に係る各種組成の合金に、Fe置換でSiを添加して得られた硬磁性材料の磁気特性の詳細なデータを示す。Si濃度は0~6原子%の範囲内で変化させ、硬磁性材料の磁気特性として、飽和磁化 $B_s$  (T)、残留磁化 $B_r$  (T)、保磁力 $iH_c$  (kA/m)、および最大磁気エネルギー積 (BH) max (kJ/m<sup>3</sup>) を測定した。また表中 ( ) に非晶質合金薄帯の熱処理温度 (℃) を示す。

【0045】

【表2】

	$\text{Fe}_{88-x}\text{Si}_x\text{Nb}_2\text{Pr}_5\text{B}_5$		
	x=0	x=1	x=2
$B_s$ (T)	1.54(650)	1.52(677)	1.51(727)
	1.57(700)	1.47(752)	1.58(750)
	1.57(750)	1.51(787)	
	1.62(800)		
	1.56(850)		
$B_r$ (T)	1.26(650)	1.30(677)	1.23(727)
	1.29(700)	1.24(752)	1.28(750)
	1.23(750)	1.16(787)	
	1.23(800)		
	1.06(850)		
$iH_c$ (kA/m)	137.67(650)	121.76(677)	81.17(727)
	182.24(700)	205.32(752)	74.80(750)
	216.46(750)	85.95(787)	
	152.00(800)		
	109.82(850)		
$BH_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	83.75(650)	54.45(677)	30.11(727)
	113.14(700)	92.65(752)	24.23(750)
	110.57(750)	30.03(787)	
	64.00(800)		
	31.71(850)		

【0046】

【表3】

(9)

15

16

	Fe <sub>86-x</sub> Si <sub>x</sub> Nb <sub>2</sub> Pr <sub>7</sub> B <sub>6</sub>			
	x = 0	x = 0.5	x = 1	x = 2
B <sub>s</sub> (T)	1.14(650)	1.33(750)	1.12(700)	1.17(700)
	1.17(700)	1.33(800)	1.31(750)	1.29(750)
	1.34(750)		1.29(781)	1.25(775)
	1.35(800)		1.30(797)	1.23(787)
	1.45(850)		1.29(800)	1.25(800)
B <sub>r</sub> (T)	0.68(650)	0.93(750)	0.75(700)	0.81(700)
	0.78(700)	0.94(800)	0.93(750)	0.92(750)
	0.93(750)		0.94(781)	0.92(775)
	0.89(800)		0.94(797)	0.90(787)
	0.84(850)		0.93(800)	0.90(800)
iH <sub>c</sub> (kA/m)	101.86(650)	304.00(750)	276.94(700)	269.78(700)
	241.92(700)	253.86(800)	314.34(750)	322.30(750)
	269.78(750)		214.87(781)	231.58(775)
	239.54(800)		218.05(797)	233.17(787)
	70.83(850)		222.82(800)	241.13(800)
BH <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	16.61(650)	54.01(750)	42.25(700)	47.75(700)
	38.50(700)	50.23(800)	69.50(750)	71.50(750)
	53.93(750)		42.40(781)	45.69(775)
	40.36(800)		40.61(797)	49.39(787)
	10.31(850)		41.20(800)	55.23(800)

【表 4】

	Fe <sub>86-x</sub> Si <sub>x</sub> Nb <sub>2</sub> Pr <sub>7</sub> B <sub>6</sub>			
	x = 3	x = 4	x = 5	x = 6
B <sub>s</sub> (T)	1.33(700)	1.30(750)	1.29(750)	1.33(750)
	1.32(750)	1.28(800)	1.31(800)	1.35(800)
	1.29(771)			
	1.28(787)			
	1.26(800)			
B <sub>r</sub> (T)	0.87(700)	0.91(750)	0.90(750)	0.88(750)
	0.91(750)	0.92(800)	0.93(800)	0.89(800)
	0.96(771)			
	0.95(787)			
	0.94(800)			
iH <sub>c</sub> (kA/m)	133.69(700)	292.06(750)	280.92(750)	245.90(750)
	240.33(750)	223.62(800)	202.93(800)	203.72(800)
	226.80(771)			
	237.15(787)			
	311.95(800)			
BH <sub>max</sub> (kJ/m <sup>3</sup> )	28.00(700)	68.32(750)	65.10(750)	40.33(750)
	59.50(750)	53.74(800)	42.22(800)	32.11(800)
	53.82(771)			
	54.74(787)			
	70.25(800)			

【0047】

【表 5】

(10)

17

18

	Fe <sub>87-x</sub> Si <sub>x</sub> Nb <sub>2</sub> Pr <sub>6</sub> B <sub>5</sub>				
	x = 0	x = 0.5	x = 1	x = 2	x = 4
B <sub>s</sub>	1.47(750)	1.46(750)	1.41(750)	1.48(750)	1.46(750)
(T)	1.39(800)	1.47(800)	1.46(800)	1.40(800)	1.44(800)
B <sub>r</sub>	1.13(750)	1.12(750)	1.14(750)	1.17(750)	1.18(750)
(T)	1.11(800)	1.14(800)	1.21(800)	1.12(800)	1.15(800)
i H <sub>c</sub>	249.88(750)	290.47(750)	294.45(750)	263.41(750)	252.27(750)
(kA/m)	228.39(800)	219.64(800)	204.52(800)	239.54(800)	167.12(800)
B <sub>Hmax</sub>	60.25(750)	67.55(750)	69.01(750)	62.11(750)	59.22(750)
(kJ/m <sup>3</sup> )	40.14(800)	54.69(800)	45.56(800)	55.91(800)	32.23(800)

【0048】

【表6】

	Fe <sub>84-x</sub> Si <sub>x</sub> Nb <sub>2</sub> Pr <sub>7</sub> B <sub>7</sub>		
	x = 0	x = 1	x = 4
B <sub>s</sub>	1.20(750)	1.21(750)	1.23(750)
(T)	1.22(800)	1.19(800)	1.18(800)
B <sub>r</sub>	0.85(750)	0.83(750)	0.85(750)
(T)	0.85(800)	0.86(800)	0.84(800)
i H <sub>c</sub>	262.61(750)	280.12(750)	273.76(750)
(kA/m)	240.33(800)	245.11(800)	227.60(800)
B <sub>Hmax</sub>	42.44(750)	60.56(750)	56.67(750)
(kJ/m <sup>3</sup> )	38.65(800)	55.91(800)	43.21(800)

【0049】

【表7】

	Fe <sub>88-x</sub> Si <sub>x</sub> Nb <sub>2</sub> Nd <sub>7</sub> B <sub>5</sub>			
	x = 0	x = 1	x = 3	x = 4
B <sub>s</sub>	1.32(750)	1.29(750)	1.25(750)	1.28(750)
(T)	1.34(800)	1.32(800)	1.32(800)	1.30(800)
B <sub>r</sub>	0.84(750)	0.83(750)	0.90(750)	0.91(750)
(T)	0.81(800)	0.85(800)	0.90(800)	0.89(800)
i H <sub>c</sub>	257.84(750)	306.38(750)	300.02(750)	271.37(750)
(kA/m)	226.01(800)	239.54(800)	193.38(800)	217.25(800)
B <sub>Hmax</sub>	45.54(750)	63.30(750)	59.85(750)	49.33(750)
(kJ/m <sup>3</sup> )	34.11(800)	40.95(800)	33.93(800)	28.24(800)

【0050】

【表8】

	Fe <sub>87-x</sub> Si <sub>x</sub> Nb <sub>2</sub> Nd <sub>6</sub> B <sub>5</sub>		
	x = 0	x = 1	x = 3
B <sub>s</sub>	1.40(750)	1.41(750)	1.47(750)
(T)	1.42(800)	1.43(800)	1.41(800)
B <sub>r</sub>	1.13(750)	1.15(750)	1.22(750)
(T)	1.13(800)	1.13(800)	1.14(800)
i H <sub>c</sub>	227.60(750)	238.74(750)	245.90(750)
(kA/m)	172.69(800)	249.89(800)	204.52(800)
B <sub>Hmax</sub>	27.13(750)	30.15(750)	32.25(750)
(kJ/m <sup>3</sup> )	20.33(800)	41.11(800)	28.53(800)

【0051】

【表9】

	Fe <sub>84-x</sub> Si <sub>x</sub> Nb <sub>2</sub> Nd <sub>7</sub> B <sub>7</sub>		
	x = 0	x = 1	x = 3
B <sub>s</sub>	1.21(750)	1.23(750)	1.21(750)
(T)	1.23(800)	1.22(800)	1.23(800)
B <sub>r</sub>	0.74(750)	0.77(750)	0.75(750)
(T)	0.76(800)	0.73(800)	0.76(800)
i H <sub>c</sub>	253.06(750)	280.92(750)	218.05(750)
(kA/m)	218.05(800)	237.94(800)	263.41(800)
B <sub>Hmax</sub>	42.74(750)	55.93(750)	50.35(750)
(kJ/m <sup>3</sup> )	34.02(800)	47.74(800)	53.45(800)

【0052】

【発明の効果】以上説明したように本発明の硬磁性材料は、Fe、Co、Niのうちの1種以上の元素T、希土類元素のうちの1種以上の元素R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下のR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相と、非晶質相との複相組織を主相とした構造を形成し、かつ非晶質相中の元素Rの平均濃度が、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相中の元素Rの平均濃度より

(11)

19

小さく、かつT相中の元素Rの平均濃度より大きくなるように制御することによって好ましい硬磁気特性が得られる。また、希土類元素の含有量を少なくしても良好な硬磁気特性が得られるので、比較的低い製造コストで製造することができる。

【0053】また本発明の硬磁性材料は、Zr, Nb, Ta, Hf, V, Ti, Mo, Wのうちの1種以上の元素Mをさらに含んでいてもよく、この場合には、非晶質相中の元素Mの平均濃度が、 $R_2Fe_{14}B_1$ 相中の元素Mの平均濃度より小さく、かつT相中の元素Mの平均濃度より大きくなるように制御することによって、好ましい硬磁気特性が得られる。これらの元素Mは非晶質形成能が高いものであるので、元素Mを添加すれば希土類元素(R)が低濃度の場合も非晶質相を形成することができるので好ましい。

【0054】本発明の硬磁性材料は、T、R、およびBを含み、50vol%以上の非晶質相を含む合金を熱処理して、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とする構造を形成することによって好ましく得られる。この場合、前記非晶質相からのT相の析出温度と $R_2Fe_{14}B_1$ 相の析出温度との差が500℃以下であれば、より低温で先に析出した一方の相の結晶が、他方の相が析出する前に成長して粒径が大きくなるのを抑えることができ、好ましい微細結晶相が形成され、良好な硬磁気特性が得られる。具体的には、前記非晶質相からのT相の析出温度および $R_2Fe_{14}B_1$ 相の析出温度が500～1000℃であることが好ましい。このように非結晶相を含む合金を熱処理することによって本発明の硬磁性材料を得る場合には、前記熱処理前の非晶質相のキュリー温度が50℃以上であることが好ましい。このような強磁性の非晶質相を残存させることにより、ナノ結晶どうしが磁氣的結合することができ、良好な硬磁気特性が得られる。

【0055】本発明の硬磁性材料によれば、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化 $I_r$ が0.8T以上の優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料を実現できる。また本発明の硬磁性材料によれば、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、残留磁化 $I_r$ と飽和磁化 $I_s$ との比率  $I_r/I_s$  が0.6以上の優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料を実現できる。このような優れた硬磁気特性を有する硬磁性材料は、特にT、R、およびBを含み、50vol%以上の非晶質相を含む合金を500～1000℃で熱処理することによって好ましく得られる。本発明の硬磁性材料において、T、R、およびBを含み、平均結晶粒径100nm以下のT相と、平均

20

結晶粒径100nm以下の $R_2Fe_{14}B_1$ 相と、非晶質相との複相組織を主相とし、特にT相の体積分率が30～80%であれば、高い残留磁化 $I_r$ と高い保磁力 $iH_c$ を保持することができるので好ましい。

【0056】本発明の硬磁性材料の好ましい組成は、 $T_xR_zB_wX_v$ ; XはCr, Al, Pt、白金族のうち1種以上を表し、x, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ であり、より好ましくは $80 \leq x \leq 92$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。Xを添加することによって硬磁性材料の耐食性を向上させることができる。また $T_xR_zB_w$ ; x, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ とすれば、 $120 \text{ emu/g}$ 以上の高い残留磁化 $I_r$ を達成することができる。

【0057】また本発明の硬磁性材料の好ましい組成は、 $T_xMyR_zB_wX_v$ ; x, y, z, w, vは原子%で、 $50 \leq x$ 、 $0 \leq y \leq 10$ 、 $3 \leq z \leq 15$ 、 $3 \leq w \leq 20$ 、 $0 \leq v \leq 10$ であり、より好ましくは、 $80 \leq x \leq 92$ 、 $1 \leq y \leq 5$ 、 $4 \leq z \leq 10$ 、 $3 \leq w \leq 7$ 、 $0 \leq v \leq 5$ である。さらに、 $T_xMyR_zB_w$ ; x, y, z, wは原子%で、 $86 \leq x \leq 92$ 、 $0.5 \leq y \leq 3$ 、 $3 \leq z \leq 7$ 、 $3 \leq w \leq 7$ とすれば、 $120 \text{ emu/g}$ 以上の高い残留磁化 $I_r$ を達成することができる。

【0058】またT元素置換でSiを5原子%以下、好ましくは0.5～5原子%、より好ましくは0.5～3原子%添加することによって、硬磁性材料の磁気特性、特に保磁力 $H_c$ 、および最大磁気エネルギー積(BH) $_{\text{max}}$ をさらに向上させることができる。

【0059】本発明の硬磁性材料によれば、最大エネルギー積(BH) $_{\text{max}}$ が50kJ/m<sup>3</sup>を越える優れた硬磁気特性を実現できる。本発明の硬磁性材料からなる粉末を、焼結法により成形しても、あるいは樹脂等の接着材料と混合して成形してもよく、優れた硬磁気特性を有する圧密体の硬磁性材料が得られる。また特に、非晶質相を50%以上含む非晶質合金粉末を、該非晶質相の結晶化反応時に起こる軟化現象を利用して固化成形すると、強固な結合が得られ、かつ強力な硬磁性を有する硬磁性材料が得られるので好ましい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る非晶質合金薄帯の急冷直後の金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】 本発明に係る非晶質合金薄帯の急冷直後の金属組織を示す電子顕微鏡写真である。

【図3】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図4】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料のX線回折結果を示すグラフである。

【図5】 本発明に係る非晶質合金薄帯のDSC曲線を示すグラフである。

【図6】 本発明に係る非晶質合金薄帯の磁化の温度変

(12)

21

化を示すグラフである。

【図 7】 本発明に係る硬磁性材料の磁気特性の熱処理温度特性を示すグラフである。

【図 8】 本発明に係る非晶質合金薄帯の金属組織を模式的に示したもので、(a) は急冷直後、(b) は 650℃で熱処理後、(c) は 800℃で熱処理後の状態をそれぞれ示す説明図である。

【図 9】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の金属組織を示す電子顕微鏡写真を模式的に示した図である。

【図 10】 (a) ~ (c) は本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の各点における EDS 分析結果を示すグラフである。

【図 11】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の金属組織を示す電子顕微鏡写真を模式的に示した図である。

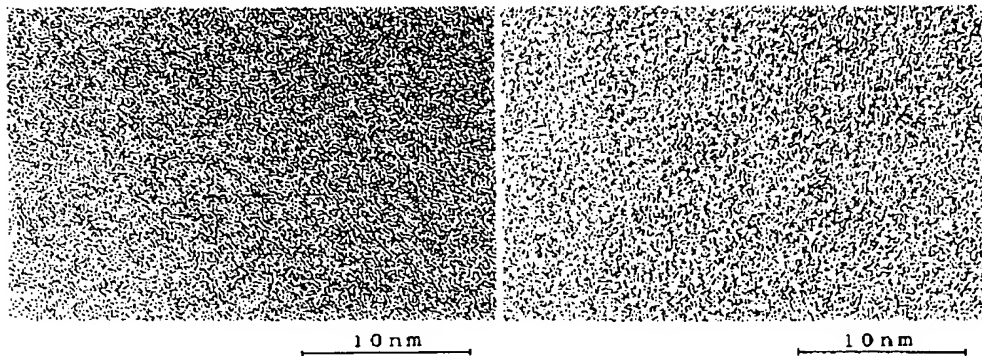
【図 12】 (a), (b) は本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の各点における EDS 分析結果を示すグラフである。

【図 13】 本発明に係る非晶質合金薄帯の金属組織を模式的に示したもので、(a) は急冷直後、(b) は 650℃で熱処理後、(c) は 750℃で熱処理後、

(d) は 850℃で熱処理後の状態をそれぞれ示す説明図である。

【図 14】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の金属組織を示す電子顕微鏡写真を模式的に示した図である。

【図 1】



22

【図 15】 (a) ~ (c) は本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の各点における EDS 分析結果を示すグラフである。

【図 16】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の金属組織を示す電子顕微鏡写真を模式的に示した図である。

【図 17】 (a), (b) は本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の各点における EDS 分析結果を示すグラフである。

10 【図 18】 本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の金属組織を示す電子顕微鏡写真を模式的に示した図である。

【図 19】 (a) ~ (c) は本発明に係る非晶質合金薄帯を熱処理して得られる試料の各点における EDS 分析結果を示すグラフである。

【図 20】 本発明に係る硬磁性材料の磁化の温度変化を示すグラフである。

【図 21】 本発明に係る硬磁性材料の磁化曲線の第 2 象限を示すグラフである。

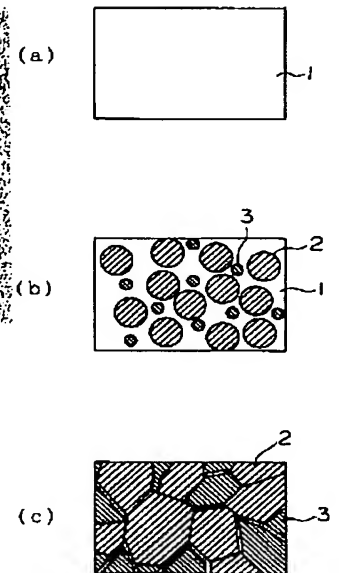
20 【図 22】 本発明に係る硬磁性材料の磁気特性の S i 濃度依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 非晶質相
- 2 bcc-Fe 相
- 3 Fe<sub>14</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>1</sub>相
- 4 Fe-Nb 相

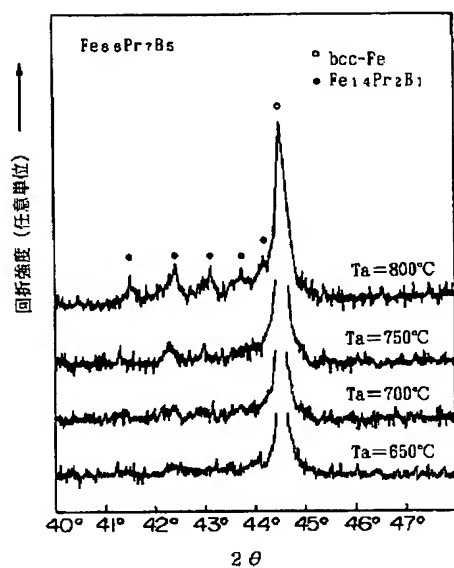
【図 2】

【図 8】

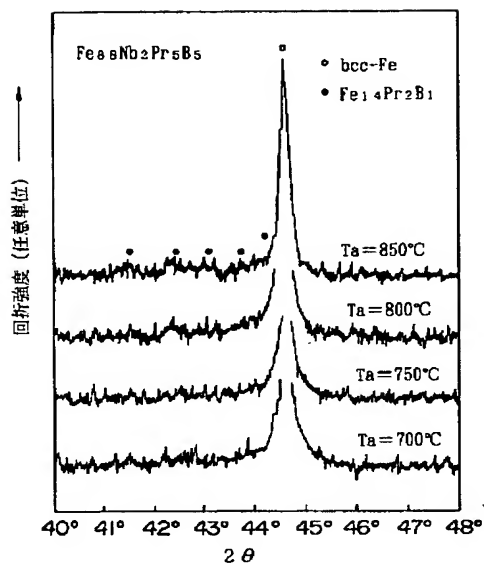


(13)

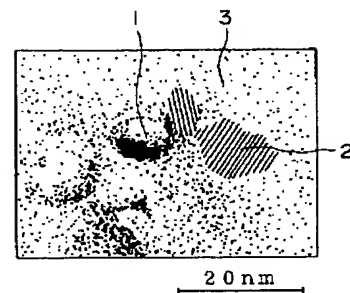
【図 3】



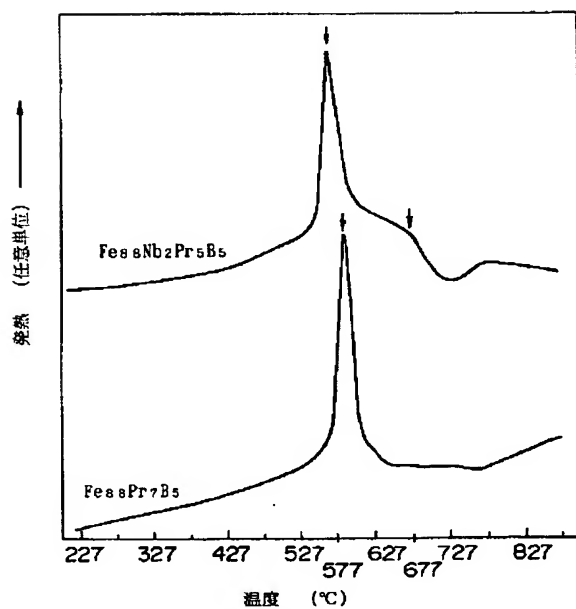
【図 4】



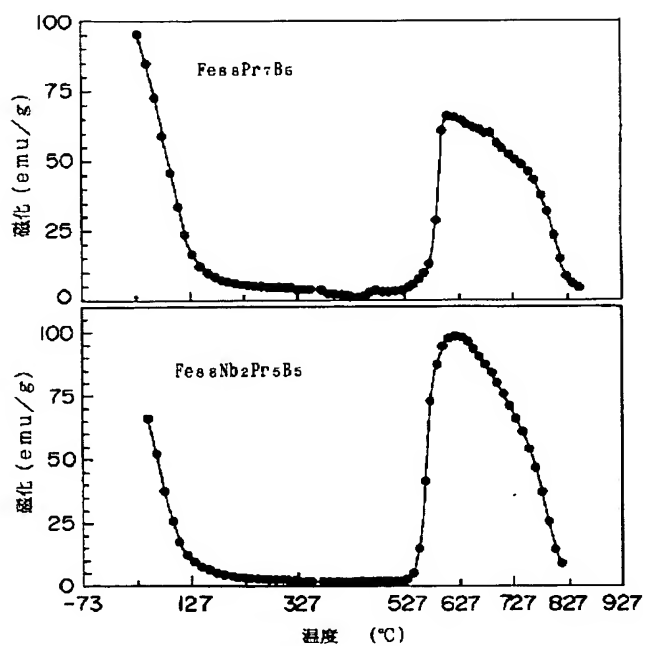
【図 14】



【図 5】

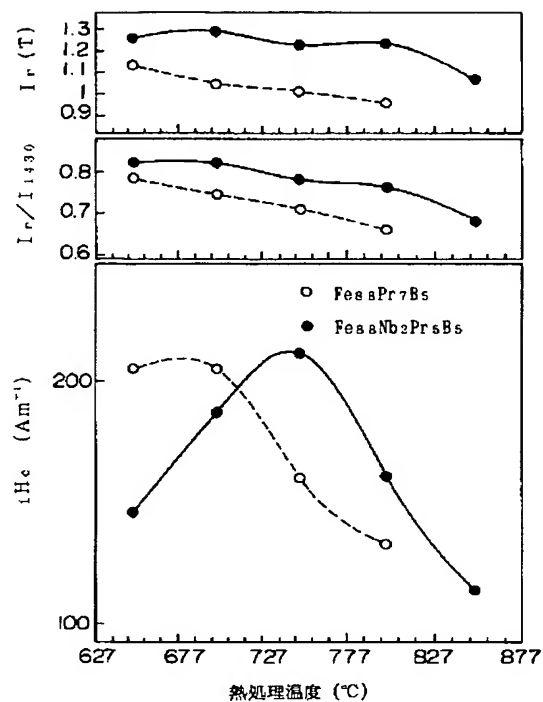


【図 6】

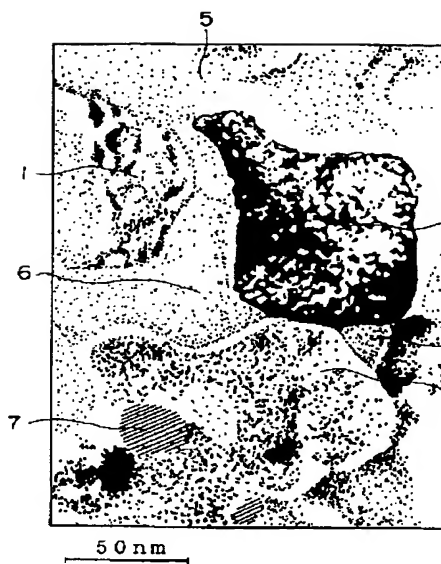


(14)

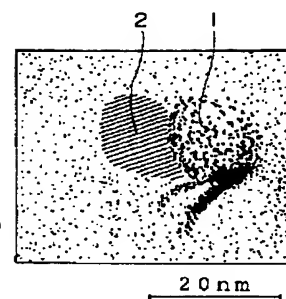
【図7】



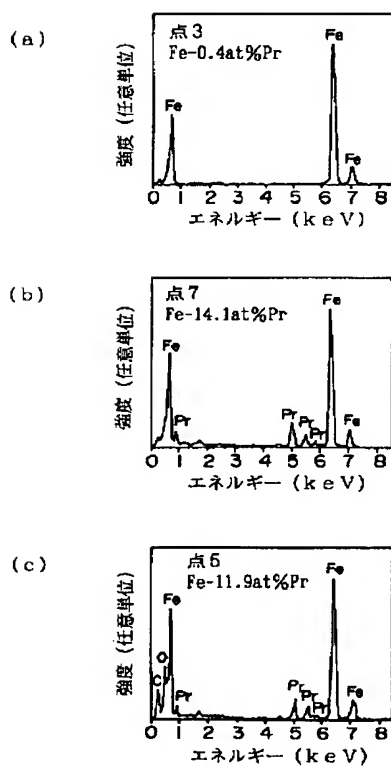
【図9】



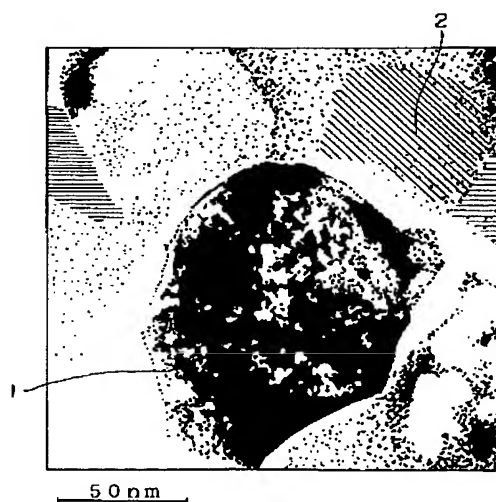
【図16】



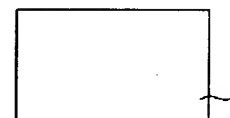
【図10】



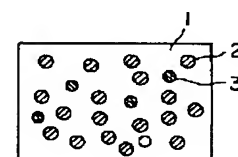
【図11】



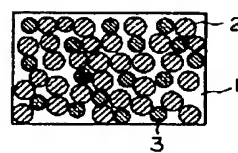
(a)



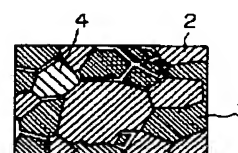
(b)



(c)

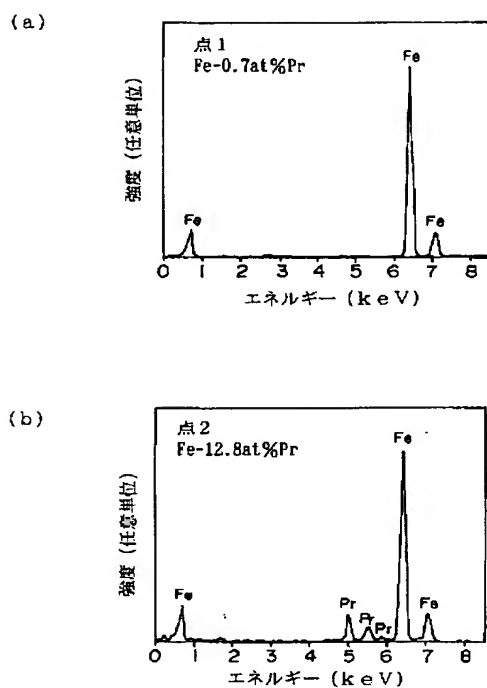


(d)

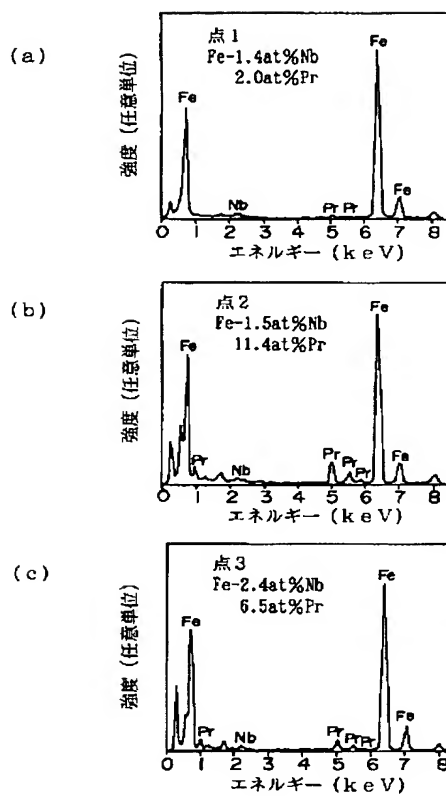


(15)

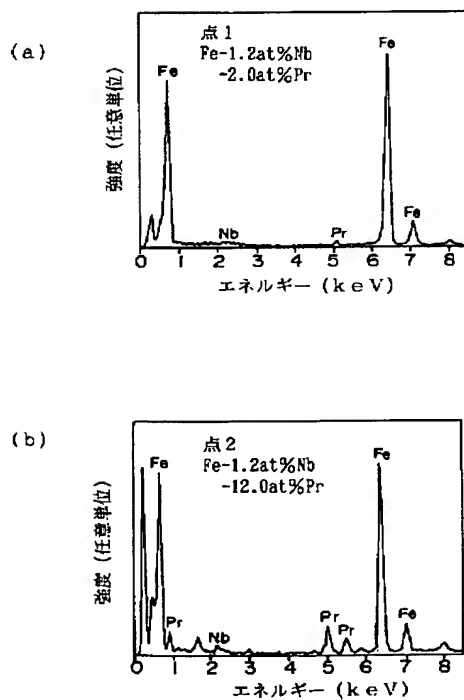
【図12】



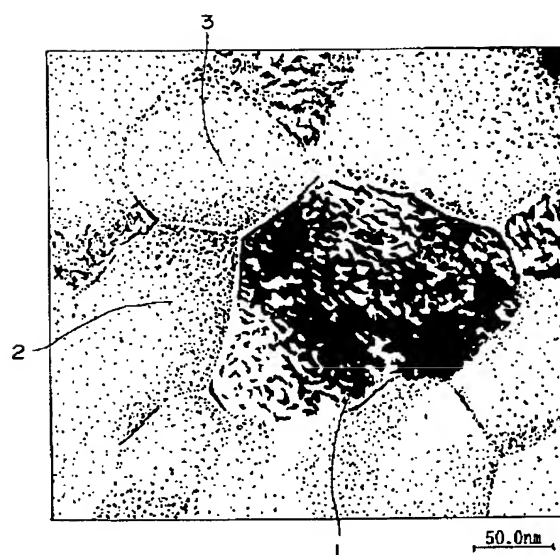
【図15】



【図17】

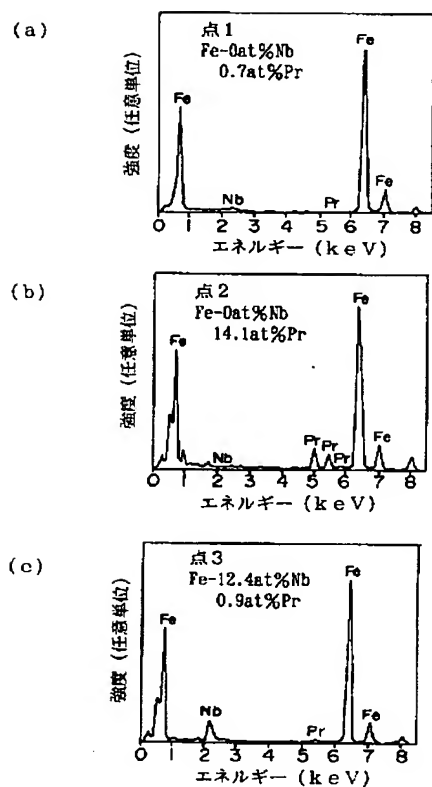


【図18】

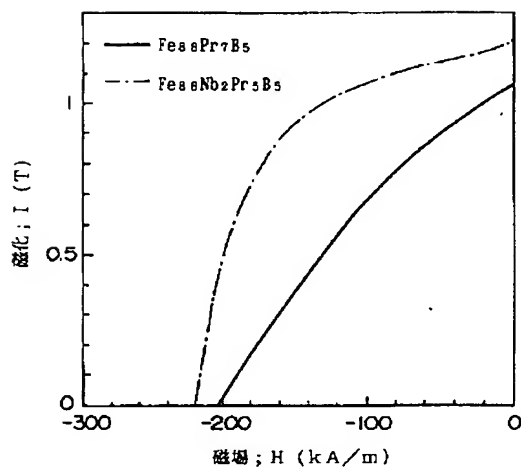


(16)

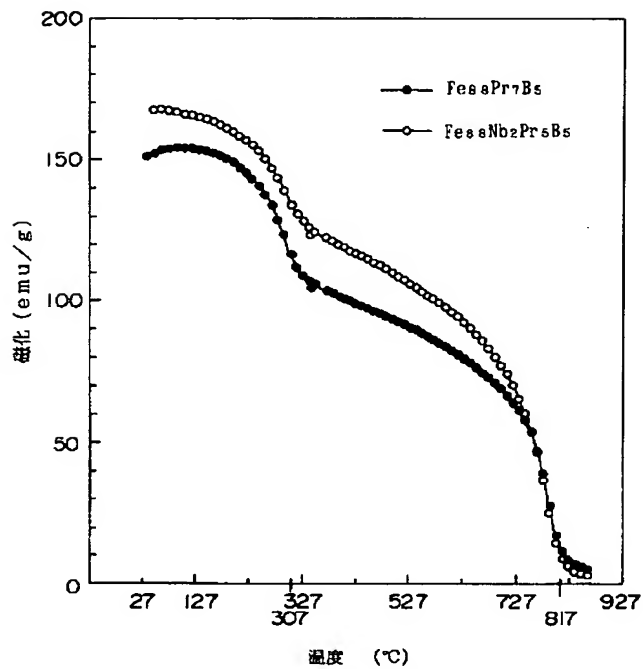
【図19】



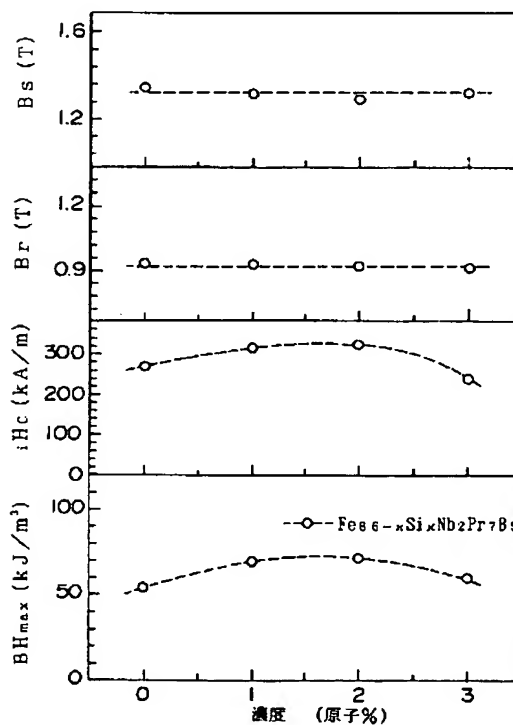
【図21】



【図20】



【図22】



(17)

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
H 0 1 F 1/053  
// C 2 2 F 1/00  
識別記号  
6 0 8  
6 6 0  
6 9 1  
6 9 2

F I  
C 2 2 F 1/00 6 0 8  
6 6 0 D  
6 9 1 B  
6 9 2 A  
H 0 1 F 1/04 H

(72) 発明者 小島 章伸  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内  
(72) 発明者 萩原 富士弥  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内

(72) 発明者 牧野 彰宏  
東京都大田区雪谷大塚町1番7号 アルプ  
ス電気株式会社内  
(72) 発明者 井上 明久  
宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地 川  
内住宅11-806  
(72) 発明者 増本 健  
宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**